

氏 名 于 鵬

授与した学位 博 士

専攻分野の名称 工 学

学位授与番号 博甲第 4271 号

学位授与の日付 平成 23 年 3 月 25 日

学位授与の要件 自然科学研究科 機能分子化学専攻

(学位規則第 5 条第 1 項該当)

学位論文の題目 Insertion of Nonpolar C-C Double Bonds into a C-H Bond Catalyzed by a Rhenium Hydride Carbonyl Complex

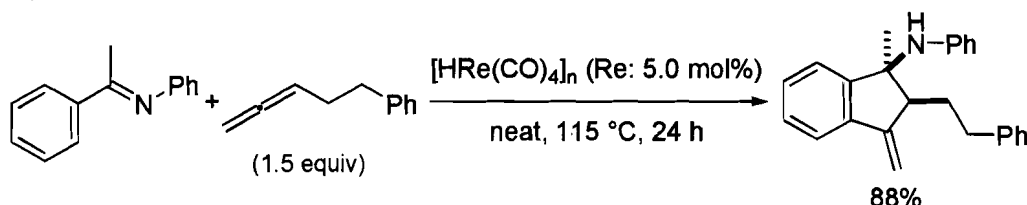
(レニウムヒドリド錯体触媒による C-H 結合への非極性 C-C 二重結合の挿入反応)

論文審査委員 教授 高井 和彦 教授 酒井 貴志 教授 菅 誠治

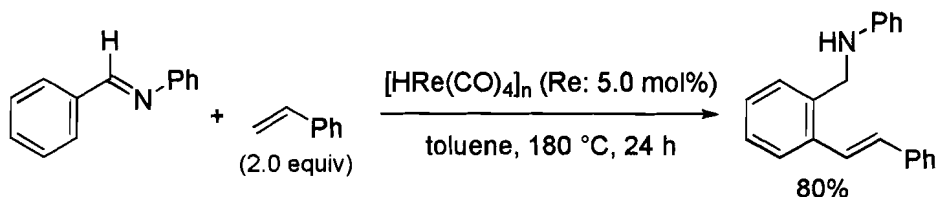
学位論文内容の要旨

By using a rhenium hydride carbonyl complex, $[\text{HRe}(\text{CO})_4]_n$, insertion of nonpolar C-C double bond into an aromatic or olefinic C-H bond has been succeeded. In these reactions, I found and used different reactivity of a rhenium hydride carbonyl complex compared with that of rhenium bromo carbonyl complexes which has usually been used as catalysts in our group.

In Chapter 2, I described that rhenium hydride carbonyl complex, $[\text{HRe}(\text{CO})_4]_n$, catalyzed the synthesis of aminoindane derivatives via the insertion of allenes into a C-H bond of aromatic compounds followed by successive intramolecular nucleophilic cyclization. Until now, examples of the insertion of allenes into aromatic and olefinic C-H bonds are still rare. In this reaction, by using the rhenium catalyst allenes inserted into an aromatic C-H bond regioselectively. In addition, the relative stereochemistry of the two new carbon centers is determined exclusively.



In Chapter 3, I mentioned that the rhenium hydride carbonyl complex catalyzed the synthesis of 2-alkenylbenzylamines from aromatic aldimines and alkenes. This reaction proceeds via aromatic C-H bond activation, insertion of the alkenes into a C-H bond of the aromatic compounds, β -hydride elimination, and hydrogenation of the imino group of the aromatic aldimines. The β -hydride elimination and hydrogenation steps are rare examples in transformations that proceed after aromatic C-H bond activation.



As described above, novel synthetic reactions catalyzed by rhenium hydride carbonyl compounds has been developed via insertion of nonpolar C-C double bond into a C-H bond. These examples demonstrate the peculiarity and importance of a rhenium hydride carbonyl complex. It is expected that the rhenium hydride carbonyl complexes will become useful catalysts for organic syntheses in the future.

Furthermore, in Appendix, I report rhenium carbonyl complex-catalyzed formation of cyclobutene derivatives by [2+2] cycloaddition reactions of norbornenes with internal and terminal alkynes in the presence of a catalytic amount of $[\text{ReBr}(\text{CO})_3(\text{thf})]_2$.

論文審査結果の要旨

有機合成における重要な方法に、炭素－水素結合（C-H 結合）を触媒を用いて切断し、その間に新しい分子を挿入する手法がある。ロジウム、ルテニウム、イリジウム、レニウムなどの錯体がこれまでこの C-H 結合活性化反応に用いられてきた。これまで用いられてきたレニウム錯体であるレニウムプロモカルボニル錯体（ $\text{ReBr}(\text{CO})_5$, $[\text{ReBr}(\text{CO})_3(\text{thf})]_2$ ）は Lewis 酸性を有しており、アレンやスチレンなどの化合物が加熱により重合するため、C-H 結合活性化で生じた金属－炭素結合間にそれら比較的極性のない不飽和分子を挿入させることは難しかった。本学位論文申請者は、ほとんど有機合成に用いられてこなかったレニウムヒドリドカルボニル錯体 $[\text{HRe}(\text{CO})_4]_n$ が比較的低い Lewis 酸性をもつことに着目し、C-H 結合活性化のあと、それら不飽和分子を挿入させる手法を開拓した。この結果は、C-H 結合活性化反応の適用範囲を広げ、実用的で一般的な合成手法への道を開くものである。

学位論文は序論と結論を除いて二つの章からなっている。第2章では、レニウムヒドリドカルボニル錯体 $[\text{HRe}(\text{CO})_4]_n$ を用いることによりアレンの重合反応を抑え、芳香族 C-H 結合へのアレンの挿入をおこなったという研究の経緯、最適条件の探索と、この反応の適用限界について述べている。触媒的 C-H 結合活性化のあとにアレンが挿入する反応は、本研究とほぼ同時にイリジウムやロジウム錯体を用いて初めて達成された。本研究ではレニウム錯体の特徴である引き続く求核的な環化反応により、インダン骨格を有するアミンが位置および立体選択的に得られている。第3章では、芳香族イミンの C-H 結合活性化のあと、スチレンや末端アルケンの挿入反応がレニウムヒドリドカルボニル錯体 $[\text{HRe}(\text{CO})_4]_n$ を用いることにより進行すること、さらに配向基として働いているイミノ基が水素受容体として働き、結果的にベンジルアミンのオルト位アルケニル化が進行した化合物が得られる反応を見いだしている。また、付章では、ノルボルネンとアルキンとの[2+2]環化付加反応が、レニウムプロモカルボニル触媒で進行することを見いだしたという研究について述べている。

このように本論文は、表記研究題目に関し、一連の実験を実施し、新規かつ有用な実験結果を得て、専門知識に基づく考察を行い、学術的にも工学的にも意義のある結論を導きだしている。よって、本論文は博士（工学）の学位論文に値するものと認める。